

1/3 (1/2 WPI) - (C) WPI / DERWENT

AN - 1970-68294R [38]

PR - DE19681802865 19681012

TI - Electrochemical condensation of carboxylic - acids

IW - ELECTROCHEMICAL CONDENSATION CARBOXYLIC ACID

PA - (BADI ) BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG

PN - DE1802865 A 00000000 DW197038 000pp

ORD - 1900-00-00

IC - C07C0/00

FS - CPI

DC - E19 J03

AB - DE1802865 The condensation is carried out in electrolysis cells with vibrating electrode pairs, the anode being impermeable to liquid and the cathode being permeable to liquid; the degree of neutralisation of the carboxylic acid is held at is not <10% while the current density is held at >10 A/m<sup>2</sup> (pref. 25-50 A/dm<sup>2</sup>). The anode pref. consists of a 3-70  $\mu$  Pt foil affixed to a flat baseplate (pref. of Al) by means of a conductive adhesive.

- The cathode can consist of Pt, stainless steel, Ni, Ti, brass, cu-then Ni-plated Al, or Al alloys. The procedure is suitable for all electrolytic condensations of carboxylic acids (Kolbe synthesis).



⑤1

Int. Cl.:

C 07 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.: 12 o, 11

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 1 802 865

②1

Aktenzeichen: P 18 02 865.4

②2

Anmeldetag: 12. Oktober 1968

④3

Offenlegungstag: 17. September 1970

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur elektrolytischen Kondensation von Carbonsäuren

⑥1

Zusatz zu:

1 643 693

⑥2

Ausscheidung aus:

—

⑦1

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Beck, Dr. Fritz; Brunold, Dipl.-Ing. Andreas, 6700 Ludwigshafen;  
Himmele, Dr. Walter, 6909 Walldorf; Haufe, Dr. Jürgen,  
6715 Lamsheim

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1802865

Verfahren zur elektrolytischen Kondensation von Carbonsäuren

Zusatz zu Patent . . . . . (Patentanmeldung P 16 43 693.4)

Das Hauptpatent . . . . . (Patentanmeldung P 16 43 693.4 - O.Z. 25 218) betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Kondensation von Carbonsäuren in Elektrolysezellen mit vibrierenden Elektrodenpaaren, wobei man den Neutralisationsgrad der Carbonsäure kleiner als 10 % und gleichzeitig die Stromdichte größer als  $10 \text{ A/dm}^2$ , vorzugsweise bei 25 bis  $50 \text{ A/dm}^2$  hält. Dieses Verfahren wird zweckmäßig in Elektrolysezellen mit vibrierenden Elektrodenpaaren durchgeführt, wie sie z. B. in der belgischen Patentschrift 683 934 ausführlich beschrieben sind. Solche Elektroden sind flüssigkeitsdurchlässig ausgebildet, z. B. in Form von Netzen, Streckmetallen oder Sieben und stehen sich in einem sehr kleinen Abstand von weniger als 1 mm, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 mm, gegenüber. Zwischen den Elektroden befindet sich als Abstandhalter und Isolator eine flüssigkeitsdurchlässige Schicht aus Glasfaservlies, Glasfasergewebe, Papier, Polyamidgewebe, Polyestergewebe, Polyvinylchloridgewebe, Polypropylengewebe oder Polytetrafluoräthylengewebe. Die Elektroden werden durch geeignete mechanische Vorrichtungen in ihrer Lage fixiert, wobei als Material für die betreffenden Konstruktionen Edelstahl, Titan, Aluminium (insbesondere eloxiertes Aluminium), Polyvinylchlorid, Polypropylen, Polyäthylen oder Glas in Frage kommen. Die horizontalen Elektrodenpaare werden vorzugsweise senkrecht zu ihrer Ebene in Schwingungen versetzt, und zwar mit Frequenzen von 1 bis 1 000 Hz in Schwingungsbreiten von 0,3 bis 2 mm.

Als Anodenmaterial eignet sich nach den Angaben des Hauptpatents insbesondere Platin, Platin-Rhodium, Platin-Iridium, Gold, Gold-Platin-Legierungen, platinisiertes Titan oder Tantal, vergoldetes Titan oder Tantal. Das Kathodenmaterial ist nicht kritisch. Es soll lediglich in stromlosem Zustand im schwach sauren Elektrolyten nicht korrodieren. Als geeignet wurden Platin, Edelstahl, Nickel oder Titan gefunden. Platin und Nickel werden wegen der niederen

Wasserstoffüberspannung bevorzugt verwendet. Bei der großtechnischen Synthese kann man nun aus Kostengründen Anoden aus massivem Platin nicht verwenden. Aber nur diese haben sich hinreichend widerstandsfähig erwiesen, während die üblicherweise verwendeten Platin-Verbundelektroden, bei denen das Platin auf ein weniger kostbares Metall als Träger niedergeschlagen oder in anderer Weise aufgebracht worden ist, nicht hinreichend stabil sind. Bei den für das Verfahren der Hauptanmeldung vorteilhaft verwendeten flüssigkeitsdurchlässigen Anoden, die z. B. als Drahtgewebe oder Streckmetall ausgebildet sind, ist es nämlich kaum möglich, einen zusammenhängenden, absolut porenfreien Platinüberzug herzustellen. An den Kreuzungspunkten der Drähte und an den Kanten und Ecken der Maschen kann daher leicht das tragende Grundmetall dem anodischen Angriff ausgesetzt sein. Es hat sich nun gezeigt, daß anodisch polarisiertes Titan oder Tantal mit einem Elektrolyten, der Carbonensäuren enthält, sehr schnell in Lösung geht. Daher sind die üblicherweise verwendeten Anoden von nur geringer Lebensdauer.

Dies gilt auch für die in der russischen Patentschrift 139 656 (1961) beschriebenen partiell platiniierten Titanelektroden.

Es wurde nun gefunden, daß sich das Verfahren zu elektrochemischen Kondensation von Carbonsäuren in Elektrolysezellen mit vibrierenden Elektrodenpaaren, bei denen man den Neutralisationsgrad der Carbonsäuren kleiner als 10 % und gleichzeitig die Stromdichte größer als  $10 \text{ A/dm}^2$ , vorzugsweise 25 bis  $50 \text{ A/dm}^2$  enthält, nach Anmeldung P 16 43 693.4 dadurch weiter ausgestalten läßt, daß man die Anode flüssigkeitsundurchlässig und die Kathode flüssigkeitsdurchlässig ausbildet.

Es ist vorteilhaft, die Anode aus einem Grundmetall, vorzugsweise Aluminium oder dessen Legierungen, z. B. mit 1 bis 3 Gewichtsprozent Magnesium, mit einem Überzug aus Platin oder dessen Legierungen mit Platinmetallen zu versehen.

Der Überzug der Platinmetalle in einer Dicke von 5 bis  $70 \mu$  kann durch Aufwalzen, Auflöten oder Aufkleben (mit einem leitenden Klebstoff) oder durch galvanische Abscheidung oder durch thermische Zersetzung von Platinverbindungen erfolgen. Von Platin etwa nicht be-

deckte Stellen des Grundmetalls sind durch Beschichtung mit inerten Kunststoffen sorgfältig gegen anodische Angriffe zu schützen. Eine günstige Ausführungsform der Anode besteht z. B. aus einer polierten Platte aus Al-Mg-Legierung der Zusammensetzung 97/3 %. Mit Hilfe eines mit 45 Gewichtsprozent Graphit gefüllten Epoxidharzklebers wird eine glatte oder gerasterte Platinfolie von 0,003 bis 0,07 mm Dicke auf die Grundplatte aufgeklebt. Die Aufklebung kann auch mit einem graphitgefüllten Schmelzkleber auf Polyäthylenbasis oder mit einem Phenol-Formaldehydharz, das mit Graphit gefüllt ist, erfolgen. Die Ränder der Pt-Folie werden etwas abgesenkt. Die nicht beklebten Stellen der Al-Platte und die abgesenkten Ränder des Pt werden z. B. mit Polyäthylen, Polypropylen oder chlorhaltigen Polyäthern, wie sie unter dem Handelsnamen <sup>(R)</sup> PENTON bekannt sind, beschichtet.

Die Kathode ist wie bei den im Hauptpatent beschriebenen flüssigkeitsdurchlässigen Elektrodenpaaren konstruiert. Man verwendet vorwiegend Netze, z. B. mit 30 bis 400 Maschen pro  $\text{cm}^2$  oder Streckmetalle mit 5 bis 100 "Maschen" pro  $\text{cm}^2$ . Die Kathode kann aus Platin, Edelstahl, Nickel oder Titan bestehen, auch Messing oder verkupfertes und dann vernickeltes Aluminium oder Aluminiumlegierungen sind geeignet. Die isolierende, flüssigkeitsdurchlässige Zwischenschicht besteht wie bei den vibrierenden flüssigkeitsdurchlässigen Elektrodenpaaren, wie sie im Hauptpatent erläutert werden, aus Glasfaservlies, Glasfasergewebe, Papier, Polyamidgewebe, Polyestergewebe, Polyvinylchloridgewebe, Polypropylengewebe oder Polytetrafluoräthylengewebe. Die Abstände zwischen der flüssigkeitsdurchlässigen Kathode und der flüssigkeitsundurchlässigen Anode betragen 0,1 bis 0,3 mm. Man kann aber auch bis zu Abständen von 0,5 mm gehen.

Die aus Anode, isolierender Zwischenschicht und Kathode gebildeten Elektrodenpaare können horizontal oder vertikal in der Elektrolysezelle und dann im Reaktionsgemisch angeordnet sein. Sie können senkrecht oder parallel zu der makroskopischen Oberfläche der Elektrode in Vibration versetzt werden. In Abbildung 1 und 2 sind zwei Möglichkeiten wiedergegeben, die sich besonders bewährt haben. In Abbildung 1 ist ein senkrecht zur Elektrodenebene schwingendes Elektrodenpaar dargestellt, in Abbildung 2 ein parallel zur Elektrodenebene schwingendes Elektrodenpaar. Die Anode ist jeweils

als kreisrunde oder quadratische Platte gestaltet und besteht aus einem Grundmetall (1), die einseitig mit einer dünnen Schicht aus Platin (2) bedeckt ist. Darauf liegt eine flüssigkeitsdurchlässige isolierende Zwischenschicht (3) und die flüssigkeitsdurchlässige Kathode (4). Die vom Platin nicht bedeckten Seiten des Grundmetalls der Anode sind durch einen Überzug mit einem Kunststoff (5) vor Korrosion geschützt. Das Elektrodenpaar taucht in das Reaktionsgemisch ein, das sich in der Elektrolysezelle (6) befindet. Durch den Deckel (7) der Elektrolysezelle ist die Vibratorachse (8) geführt, die von einem Vibrator (9) angetrieben wird. Die Vorrichtung läßt sich in einfacher Weise in ihrer Leistung vergrößern, indem man mehrere Elektrodenpaare in analoger Weise als bipolare Einheiten in Reihen übereinander anordnet. Wenn die Anordnung senkrecht zur Oberfläche vibriert, wie in Abbildung 1, kann die Vibratorachse gleichzeitig zum Zusammenspannen und zur elektrischen Rückführung dienen. Wenn die Anordnung parallel zur Oberfläche vibriert (Abbildung 2), sind zum Zusammenspannen gesonderte Durchgehendbolzen erforderlich.

Bezüglich der übrigen Reaktionsbedingungen gelten die im Hauptpatent E 16 43 693.4 beschriebenen Bedingungen. Unter Neutralisationsgrad wird daher der molare Anteil der organischen Carbonsäure verstanden, der vor der Elektrolyse mit einer Base neutralisiert wird, um die erforderliche Leitfähigkeit im Elektrolysesystem zu erzielen.

Das Verfahren läßt sich grundsätzlich für alle elektrochemischen Kondensationen von Carbonsäuren anwenden. Angaben über die Anwendungsbreite der Kolbe-Synthese sind z. B. in Russ. Chemical Reviews (englische Übersetzung Bd. 29 (1960), Seiten 161 bis 180) ausführlich wiedergegeben. Neben der Elektrolyse von Alkancarbonsäuren spielt vor allem die Elektrolyse von Alkandicarbonsäurehalbestern und von Aminoalkancarbonsäuren eine Rolle. Vornehmlich werden solche Carbonsäuren- bzw. Carbonsäurederivate elektrolysiert, die 2 bis 12 Kohlenstoffatome im Säurerest enthalten. Sofern man Halbestern von Dicarbonsäuren elektrolysiert, verwendet man vorzugsweise solche niedriger Alkohole, besonders Methyl- oder Äthylester. Bei den Aminocarbonsäuren verwendet man solche mit "geschützten" Aminogruppen, meist die acetylierten Verbindungen. Besondere Be-

009838/2170

BAD ORIGINAL

deutung hat das Verfahren für die Herstellung von Sebacinsäurediester aus Adipinsäurehalbester, insbesondere dem Methyl- oder Äthylester, sowie für die Synthese von N,N'-Diacetyldecamethyldiamin aus  $\epsilon$ -Acetylaminocapronsäure, von 1,10-Dibromdecan aus  $\omega$ -Bromcapronsäure und von Octan-2,7-dion aus Lävulinsäure.

Die elektrochemische Kondensation wird unter Verwendung von Lösungsmitteln, z. B. von Wasser, vorzugsweise aber unter Verwendung nichtwässriger Lösungsmittel, wie niederen Alkoholen, z. B. Methanol, Äthanol, Äthylenglycol und Isopropanol, oder von N,N-Dialkylamiden niederer Alkancarbonsäuren, insbesondere von Dimethylformamid, Diäthylformamid, Dimethylacetamid oder Diäthylacetamid, oder unter Verwendung von N-Methylolpyrrolidon, oder in Gemischen der Lösungsmittel, gegebenenfalls mit Wasser, durchgeführt. Im allgemeinen verwendet man 10- bis 20-gewichtsprozentige Lösungen der zu elektrolysierenden Carbonsäuren.

Der Neutralisationsgrad wird vor der Elektrolyse durch Zugabe von Basen eingestellt. Er wird kleiner als 10 %, vorzugsweise nur bei 2 bis 5 %, gehalten. Als Basen werden je nach dem Lösungsmittel wässrige Alkalien, wie Natronlauge, Kalilauge, Soda- oder Pottaschelösung, oder bei Verwendung organischer Lösungsmittel Natrium- oder Kaliummethylat, oder -äthylat oder Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat verwendet; in allen Fällen kann man auch Ammoniak oder hinreichend basische Amine, wie Dimethylamin, Trimethylamin, Triäthylamin oder Alkanolamine, wie Dimethyläthanolamin oder Morpholin, verwenden.

Die Stromdichte kann trotz des kleinen Neutralisationsgrades bei mittleren Zellspannungen hoch eingestellt werden. Stromdichten von 25 bis 50 A/dm<sup>2</sup> sind technisch ohne weiteres einzustellen. Im allgemeinen wird mit Zellspannungen von 5 bis 18 Volt, insbesondere von 8 bis 12 Volt, gearbeitet.

Die Reaktionstemperatur wird üblicherweise zwischen 30 und 65 °C gehalten. Es hat sich herausgestellt, daß in methanolischen Lösungen bei 40 bis 55 °C ein flaches Minimum der Zellspannungen auftritt.

Der Gesamtgrad der Carbonsäuren kann infolge des geringen Neutralisa-



tionsgrades sehr hoch, z. B. über 90 %, getrieben werden, was sich vorteilhaft auf die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches auswirkt. Die Zellspannung nimmt während der Elektrolyse ab, obwohl ein vergleichsweise unpolares Produkt angereichert wird, während bei dem konventionellen Verfahren die Zellspannung während der Elektrolyse zunimmt, die Steigerung kann 100 % des Anfangswertes übersteigen.

Das Verfahren läßt sich auch kontinuierlich bei hohen Konzentrationen des Elektrolyseproduktes und kleinen Konzentrationen der zu elektrolysierenden Säure ohne Einbuße an Ausbeute durchführen. Die anodische Oxydation des Produktes spielt also keine Rolle, d. h. trotz der geringen Konzentration der Ausgangsstoffe werden diese bevorzugt an der Elektrode umgesetzt.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, die nachfolgend am Beispiel der Sebacinestersynthese erläutert wird, ist sehr einfach. Eine Gegenstromextraktion mit organischen Lösungsmitteln, z. B. Octan oder Cyclohexan, wie sie bei bekannten Verfahren erforderlich ist, entfällt. Aus dem Reaktionsgemisch wird das Lösungsmittel zweckmäßig in einem Dünnschichtverdampfer abdestilliert. Aus dem Sumpf, der aus einem Gemisch aus Sebacinsäureester, nicht umgesetztem Halbester der Adipinsäure, ausgefallenem Salz des Halbesters und niedrigsiedenden C<sub>5</sub>-Monocarbonsäureestern, die als Nebenprodukte gebildet werden (es handelt sich vornehmlich um Valeriansäuremethylester, Allylessigsäuremethylester,  $\omega$ -Alkoxyvaleriansäuremethylester und  $\omega$ -Hydroxyvaleriansäuremethylester), lassen sich beispielsweise durch Extraktion mit Wasser, Salz und nichtumgesetzter Halbester abtrennen. Der in der organischen Phase verbleibende Sebacinsäureester und die Nebenprodukte werden entweder destillativ oder durch Ausfrieren des Sebacinsäureesters und Filtrieren getrennt. Man kann aber auch nach Abdestillieren des Rückstandes verbleibende Gemisch durch Abfiltrieren des ausgefallenen Salzes, Ausfrieren des Sebacinsäureesters aus dem Filtrat und destillative Trennung des nichtumgesetzten Halbesters der Adipinsäure und der Nebenprodukte in die einzelnen Komponenten zerlegen.

#### Beispiel 1

Das Elektrodenpaar besteht nach Abb. 1 aus einer horizontalen,

Fig. 2